

LITHIUM SECONDARY BATTERY

Patent Number: JP9245798

Publication date: 1997-09-19

Inventor(s): MORIGAKI KENICHI; FUJITA HIDEAKI; TANAKA NORIKO; KAWAMURA YUMIKO; MORITA TERUYOSHI

Applicant(s):: MATSUSHITA DENCHI KOGYO KK

Requested Patent: JP9245798

Application Number: JP19960047166 19960305

Priority Number (s):

IPC Classification: H01M4/62 ; H01M4/02 ; H01M10/40

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance charging and discharging use rate of a negative electrode by using a material of which lithium is stored in the negative electrode of the lithium secondary battery and copper particle with its restricted particle size is uniformly dispersed in a dischargeable carbon material.

SOLUTION: A lithium secondary battery is provided with a positive electrode having a metal oxide as an active material, a negative electrode, a separator, and a presence or absence electrolyte. As a carbon material in which lithium can be stored and discharged, the material of which a copper particle of 2&mu m or less in particle size is uniformly dispersed as a conductive substance is used. The copper particle is preferably containing in a negative electrode in the range of approx. 1 to 30wt%. This copper particle is preferably obtained by thermal decomposition of copper oxalate. Thereby, since the electrical uniformity in the negative electrode is improved, electrochemical reaction, i.e., intercalation reaction between graphite layers of a lithium ion is more uniformly reacted, even if charge/discharge cycle advances the electrode is structurally stable, therefore, the negative electrode of the lithium secondary battery with its high capacity and good cycle characteristics is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-245798

(43)公開日 平成9年(1997)9月19日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

H 01 M 4/62

H 01 M 4/62

Z

4/02

4/02

D

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平8-47166

(71)出願人 592199320

松下電池工業株式会社

大阪府守口市松下町1番1号

(22)出願日

平成8年(1996)3月5日

(72)発明者 森垣 健一

大阪府守口市松下町1番 松下電池工業株式会社内

(72)発明者 藤田 秀明

大阪府守口市松下町1番 松下電池工業株式会社内

(72)発明者 田中 紀子

大阪府守口市松下町1番 松下電池工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

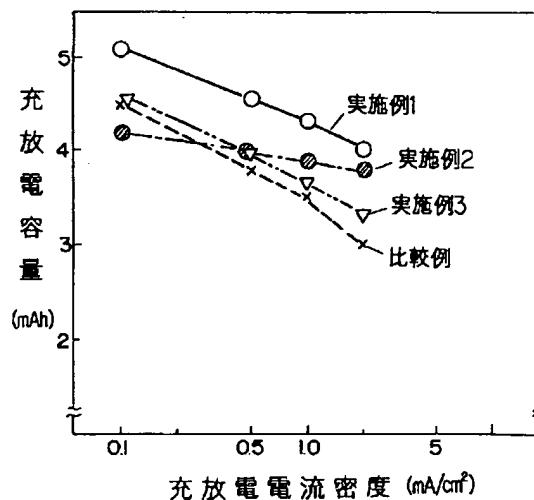
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 リチウム二次電池において、負極の高容量化と充放電効率を向上させ、充放電サイクル特性に優れ、エネルギー密度の高いリチウム二次電池を提供するものである。

【解決手段】 金属酸化物を活性質とする正極と負極とセバレータと有機電解液を備えたリチウム二次電池において、前記負極がリチウムを吸収、放出可能な炭素材料と導電材である銅微粒子と結合剤とからなり、銅微粒子が2μm以下の大きさで、1～30重量%の範囲で含まれている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物を活物質とする正極と負極とセパレータと有機電解液を備えたリチウム二次電池において、前記負極がリチウムを吸収、放出可能な炭素材料と導電材である銅微粒子と結着剤とからなり、銅微粒子が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるリチウム二次電池。

【請求項2】 負極に銅微粒子が1～30重量%の範囲で含まれている請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 銅微粒子がシュウ酸銅の熱分解によって得られたものである請求項1記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電解液を用いたリチウム二次電池の、とくにその負極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機電解液を用い、リチウムを負極活物質とするリチウム二次電池は、水溶液系の二次電池に比べて軽量で、エネルギー密度が高く、かつ低温特性が優れていることから注目を集めている。

【0003】しかしながら、充電によって生じる活性なリチウムが電解液の有機溶媒と反応することや、析出したりチウムがデンドライト状に成長し、有機溶媒との反応により電極基板との電気的接続が絶たれることなどにより、リチウム負極の充放電効率が悪い。また、デンドライト状に成長したリチウムがセパレータを貫通することにより、電池の内部短絡が発生することなどの問題点があり、実用的に十分なリチウム二次電池は得られていない。

【0004】これらの問題を解決するために、負極材料を合金化する方法、例えば、リチウムーアルミニウム合金（米国特許第4,002,492号明細書など）やリチウムー鉛合金（特開昭57-141869号公報など）、リチウムーガリウム合金（Eur.J.Solid State Inorg.Chem., 759 (1990)、特開昭60-257072号公報、特開昭61-126770号公報、特開昭62-12064号公報、特開昭63-13267号公報など）など種々の合金負極について提案されている。また、負極材料に炭素材料を用いる方法、例えば特開昭57-208079号公報、特開昭59-143280号公報などが提案されている。さらに、炭素材料にリチウムと合金化できる材料を複合化する方法（例えば特開平2-121258号公報、特開平4-171678号公報、特開平5-182668号公報など）についても提案されている。しかしながら、いずれの方法も十分な改良に至っていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記構成において、負極として合金化材料を用いる場合には、リチウムの挿入・脱離により合金母材の膨脹、収縮による結晶の微細化や剥離・脱落が発生し、充放電反応が円滑に進まないという課題を有している。

【0006】また、炭素材料と合金化材料を複合化する方法も、特開平2-121258号公報、特開平4-171678号公報に記載されているアルミニウムを用いた場合には、充放電サイクルが進むにつれて容量が低下する現象が見られることなど、充放電サイクル特性が悪いという課題を有している。

【0007】負極として炭素材料を用いる場合には、充放電容量は放電生成物を黒鉛層間化合物 C_6Li とする理論容量 372 mAh/g となり、金属リチウムの約 $1/10$ と小さい。また、この理論容量は充電電流密度を小さくしなければ得られないため、実用的に充放電に利用される容量は $200\sim 250\text{ mAh/g}$ とさらに小さくなるという課題を有している。

【0008】以上述べたように、リチウム二次電池のより高エネルギー密度化を達成するために必要な、高容量でサイクル特性が良好な実用的負極材料がないという課題を有していた。本発明は上記従来の課題を解決するもので、高容量で、充放電サイクル寿命特性に優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、本発明のリチウム二次電池は負極としてリチウムを吸収、放出可能な炭素材料に、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の大きさの銅微粒子を導電材として均一に分散させたものを用いたものであり、負極の充放電利用率を高め、充放電サイクル特性や電池容量を向上させることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】リチウムを吸収、放出可能な炭素材料に $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の大きさの銅微粒子を均一に分散させた構成の負極を用いることにより、負極利用率を高め、充放電容量が大きくサイクル特性を高めるものである。

【0011】これは、炭素材料中で最も電気抵抗が小さい黒鉛の場合でも $1.37 \times 10^{-3}\Omega \cdot \text{cm}$ であるのに対して、銅の電気抵抗が $1.67 \times 10^{-6}\Omega \cdot \text{cm}$ と3ケタも小さいことから、負極内の電気的な均一性が向上し電気化学反応すなわちリチウマイオンの黒鉛層間へのインタークレーション反応もより均一におこるため充放電容量が増加するものと考えられる。

【0012】電池の負極に用いられる炭素材料は $4\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒子であるため、炭素材料中に均一に分散化させるのに好ましい銅微粒子の大きさは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の大きさが好ましく、さらに好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度が良い。 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の銅微粒子を作製する方法は種々の手法が可能であるが、製造工程が容易な例としてシュウ酸銅の熱分解を利用する方法がある。炭素材料とシュウ酸銅を充分に混合した後、 400°C 程度の加熱処理を行うことにより、シュウ酸銅が二酸化炭素と銅に熱分解し、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の銅微粒子と炭素材料の混合粉体が得られる。

【0013】負極の電極は微粉末状の炭素材料を樹脂製接着剤で成型したものを用いており、銅の比重は8.92と黒鉛の2.25に比較して大きいため、添加量を増やした場合でも体積的増加は小さいが、添加量の上限としては負極全体に対して30重量%程度までで、これ以上添加すると炭素材料の比率が低下し負極の容量密度の低下が顕著となる。また添加量の下限は1重量%で、これ以下では添加効果が小さくなる。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例について、図を参照しながら説明する。

【0015】(実施例1) 図1は、本発明の実施例に用いたコイン型電池の断面図である。図において1はステンレス鋼製ケース、2はステンレス製封口板、3は銅箔製の負極集電体、4は球状黒鉛と銅微粒子と接着剤の樹脂とを重量比85:10:5の配合で構成された負極である。平均粒径5μmの球状黒鉛9重量部とシュウ酸銅0.5水塩1.3重量部を均一に混合・分散化したものと450°Cで熱分解しさらに粉碎することにより、0.5μm程度の銅微粒子を球状黒鉛中に均一分散化させたものである。5はアルミニウム箔製の正極集電体で、6はマンガンスピネル酸化物を活物質とし、アセチレンブラックとフッ素樹脂を重量比80:10:10の配合で構成された正極である。7と8は、それぞれポリプロピレン製のセパレータとガスケットである。電解液はエチレンカーボネイト(EC)とジエチルカーボネイト(DEC)を体積比50:50の配合比で混合した混合溶媒に、電解質として6フッ化リン酸リチウムを1モル·dm⁻³の濃度に溶解させたものを用いた。

【0016】(実施例2) 球状黒鉛と銅微粒子と接着剤とを重量比65:30:5の配合で構成された負極を用いたこと以外実施例1と同様に構成した電池を実施例2とした。

【0017】(実施例3) 球状黒鉛と銅微粒子と接着剤とを重量比94:1:5の配合で構成された負極を用いたこと以外実施例1と同様に構成した電池を実施例3とした。

【0018】(実施例4) 粒径2μmの銅微粒子を用いたこと以外実施例1と同様に構成した電池を実施例4とした。

【0019】(実施例5) 粒径0.2μmの銅微粒子を用いたこと以外実施例1と同様に構成した電池を実施例5とした。

【0020】(比較例1) 球状黒鉛と接着剤のフッ素樹脂を重量比95:5で混合した負極を用いたこと以外実施例1と同様に構成した電池を比較例1とした。

【0021】(比較例2) 粒径10μmの銅微粒子を用いたこと以外実施例1と同様に構成した電池を比較例2とした。

【0022】(比較例3) 粒径30μmの銅微粒子を用

いたこと以外実施例1と同様に構成した電池を比較例3とした。

【0023】また、実施例1~5と比較例1~3の正・負極の重量が等しくなるように構成した。

【0024】図2は、実施例1~3と比較例1の電池を、充放電電流密度を0.1~2.0mA/cm²の範囲で変えた場合の3サイクル目の充放電容量と充放電電流密度の関係を示したものである。充放電サイクルは4.3Vから3Vの範囲で行った。図から明らかなように本発明の実施例1および3は比較例よりも充放電容量が大きく、電流密度が大きくなつた場合での充放電容量の低下も比較例に対して改良されていることがわかる。実施例2では、電流密度が0.1、0.5mA/cm²と比較的小さい場合には比較例と同じかやや小さくなっているが、1mA/cm²以上の条件では比較例を上回った。以上のように、本発明の炭素材料からなる負極活物質中に2μm以下の大きさの銅微粒子を均一に分散させた構成の負極を用いることにより、負極内の電気的な均一性が向上し電気化学反応すなわちリチウムイオンの黒鉛層間への挿入・脱離反応もより均一に反応することから、充放電の電流密度が大きくなつても、利用できる容量が大きい、すなわち反応利用率が高くなつたと考えられた。

【0025】また、図3は実施例1と比較例1の電池を電流密度1mA/cm²の条件で充放電サイクルを行つたものである。実施例と比較例とともに100サイクル程度まで、容量劣化が大きいのは主に正極材料のマンガンスピネル酸化物に起因する劣化である。しかしながら、図から明らかなようにサイクル初期において本発明の実施例1は比較例よりも充放電容量が大きく、さらにサイクル安定性において良好であることが分かる。

【0026】図4は、実施例1、4、5の電池と比較例2、3の電池を、充放電電流密度を1mA/cm²の条件で行つた場合の銅微粒子の粒径と3サイクル目の放電容量の関係を示したものである。図より、銅微粒子の粒径を2μm以下とした実施例1、4、5の電池はいずれも、粒径10、30μmの銅微粒子を用いた比較例2、3の電池よりも放電容量が大きくなっていることが分かる。これは、添加する銅微粒子の粒径が10μm以上では、用いている炭素材料(平均粒径5μm)との分散均一化が不充分であったためと考えられた。

【0027】以上のことから、本発明の炭素材料からなる負極活物質中に2μm以下の大きさの銅微粒子を均一に分散させた構成の負極を用いることにより、負極内の電気的な均一性が向上し電気化学反応すなわちリチウムイオンの黒鉛層間へのインターラーション反応もより均一に反応することから、充放電サイクルが進行しても構造的に安定であるため、高容量でサイクル特性の良好なリチウム二次電池の負極を提供するものである。

【0028】なお本実施例ではコイン型電池を用いていいるが、スパイラル状の電極構造の円筒型電池でも同様に

本発明を実施することが可能である。また、正極材料にマンガンスピネル酸化物を用いたが、これ以外のLiCO₂、LiNiO₂などを用いることも可能である。同様に負極炭素材料として、球状黒鉛を用いたが、これ以外の炭素材料を用いることも可能であり、電解液も本実施例の6フッ化リン酸リチウム、エチレンカーボネイトとジエチルカーボネイトの混合溶媒系以外の材料、例えば電解質では過塩素酸リチウム、トリフロロメタンスルホン酸リチウム、トリフロロメタンスルホン酸イミドリチウムなどを用いること、溶媒では、ジメトキシエタノン、1、3ジオキソラン、プロピレンカーボネイトなどを組み合わせて用いることも可能である。

【0029】

【発明の効果】このように本発明は、リチウム二次電池の負極をリチウムを吸蔵、放出可能な炭素材料と導電材である2μm以下の大きさの銅微粒子と接着剤とを均一に分散させた構成とすることにより、負極の充放電利用率を向上させ、充放電サイクル特性の優れ、容量の大きいリチウム二次電池を提供することができるものであ

る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム二次電池の一実施例の断面図

【図2】本発明の実施例と比較例によるリチウム二次電池の電流密度と放電容量の関係を示した充放電特性図

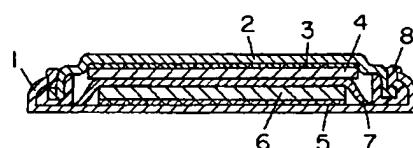
【図3】本発明の実施例と比較例によるリチウム二次電池の充放電サイクル特性図

【図4】本発明の実施例と比較例によるリチウム二次電池の放電容量と添加銅粒子の粒径の関係を示した図

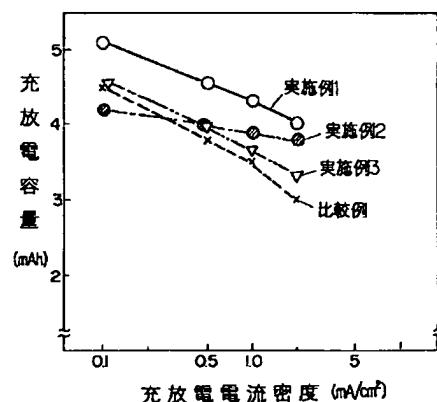
【符号の説明】

- 1 ケース
- 2 封口板
- 3 負極集電体
- 4 負極
- 5 正極集電体
- 6 正極
- 7 セパレータ
- 8 ガスケット

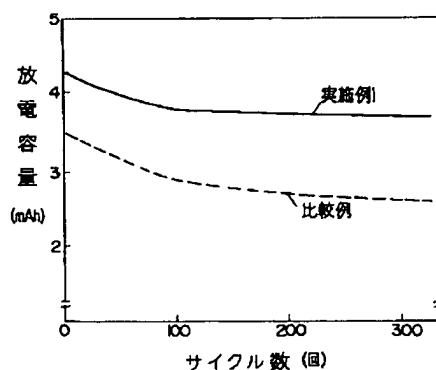
【図1】



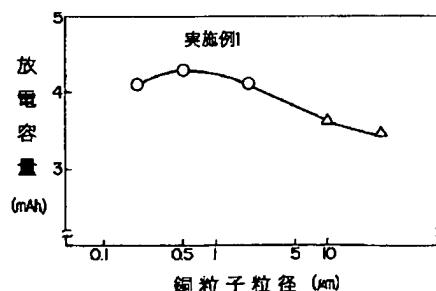
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 河村 弓子
大阪府守口市松下町1番 松下電池工業株
式会社内

(72)発明者 守田 彰克
大阪府守口市松下町1番 松下電池工業株
式会社内